

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003261361  
PUBLICATION DATE : 16-09-03

APPLICATION DATE : 11-03-02  
APPLICATION NUMBER : 2002065707

APPLICANT : SEKISUI CHEM CO LTD;

INVENTOR : OBATA MASATOSHI;

INT.CL. : C03C 27/12 B60J 1/00 C08J 5/18 C08K 3/22 C08K 3/34 C08K 5/09 C08K 5/098  
C08K 5/521 C08K 9/04 C08L 29/14

TITLE : INTERLAYER FILM FOR LAMINATED GLASS AND LAMINATED GLASS

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an interlayer film for laminated glass which has excellent mechanical property, transparency, in particular, haze, thermal insulation and electromagnetic wave transmission and shows excellent resistance to penetration in the lapse of time when being fabricated into a laminated glass and to provide a laminated glass.

SOLUTION: In this interlayer film for laminated glass, a polyvinyl acetal resin, phyllosilicate, plasticizer, adhesive power adjusting agent, ITO fine particle and dispersant are included and the ITO fine particle and laminar silicate are dispersed microscopically-uniformly. The laminated glass is also provided.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-261361

(P2003-261361A)

(43) 公開日 平成15年9月16日 (2003.9.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

サーチト\* (参考)

C 0 3 C 27/12

C 0 3 C 27/12

D 4 F 0 7 1

B 6 0 J 1/00

B 6 0 J 1/00

L 4 G 0 6 1

C 0 8 J 5/18

C E X

C 0 8 J 5/18

C E X

H 4 J 0 0 2

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/22

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-65707 (P2002-65707)

(22) 出願日

平成14年3月11日 (2002.3.11)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 深谷 重一

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 高橋 英之

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 小幡 真稔

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合わせガラス用中間膜及び合わせガラス

(57) 【要約】

【課題】 機械的性質、透明性特にヘイズ、遮熱性、電磁波透過性に優れ、且つ、合わせガラスにした際の経時での耐貫通性が優れている合わせガラス用中間膜及び合わせガラスの提供。

【解決手段】 ポリビニルアセタール樹脂、層状珪酸塩、可塑剤、接着剤調製剤、ITO微粒子、分散剤を含有し、ITO微粒子及び層状珪酸塩が微細に均一分散されてなる合わせガラス用中間膜及び合わせガラス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアセタール樹脂、層状珪酸塩、可塑剤、接着剤調整剤、ITO（錫ドーパ酸化インジウム）微粒子、分散剤を含有し、ITO微粒子及び層状珪酸塩が微細に均一分散されていることを特徴とする中間膜。

【請求項2】 ポリビニルアセタール樹脂100重量部、層状珪酸塩0.05～20重量部、可塑剤20～100重量部、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属塩0.0001～1.0重量部、ITO微粒子0.1～3.0重量部、及び分散剤0.001～5.0重量部からなり、さらに、1 $\mu$ m以上の大きさの層状珪酸塩が100 $\mu$ m<sup>2</sup>当たり10個以下であるように分散されてなることを特徴とする請求項1に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項3】 膜中のITO微粒子が、平均粒径が80nm以下で、且つ100nm以上の粒子数が1個以下/1 $\mu$ m<sup>2</sup>となるよう分散されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項4】 層状珪酸塩が有機化層状珪酸塩であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項5】 分散剤がリン酸エステル系、リシノール酸及びポリリシノール酸からなる群より選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項6】 ポリビニルアセタール樹脂がポリビニルブチラール樹脂であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラス。

【請求項8】 ヘイズが1.0%以下、可視光透過率が70%以上、日射透過率（300nm～2500nm）が可視光透過率の80%以下であることを特徴とする請求項7に記載の合わせガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性、遮熱性、電磁波透過性に優れ、かつガラスとの接着力が適当であり、耐貫通性にも優れた合わせガラス用中間膜及びそれを用いてなる合わせガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、合わせガラスは、外部衝撃を受けて破損しても、ガラスの破片が飛散することが少なく安全であるため、自動車のような車輛、航空機、建築物等の窓ガラス等として広く使用されている。上記合わせガラスとしては、少なくとも一対のガラス間に、可塑剤により可塑化されたポリビニルブチラール樹脂などのポリビニルアセタール樹脂からなる合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させて得られるものが一般に用い

られている。更に、特開2001-58853号公報には、強度、柔軟性、透明性等に優れた中間膜として、層状珪酸塩を膜中に微細に分散させた中間膜の技術も開示されている。一方、自動車や建物用の合わせガラスとして、これまではあまり重要視されなかった遮熱性の優れた合わせガラスに対する要望が高まってきているが、上記のような従来の合わせガラスは安全性には優れているが遮熱性に劣るという問題点があった。

【0003】一般に、光線の中でも、780nm以上の波長をもつ赤外線は、紫外線に比べてエネルギー量は約10%程度と小さいが、熱的作用が大きく、物質に吸収され温度上昇をもたらすことから、熱線と呼ばれている。従って、遮熱性を高めるために、自動車のフロントガラスやサイドガラス、建物のガラス窓やガラスドアから入る赤外線を遮断する方法が検討されており、例えば、蒸着やスパッタリング加工などによって、金属又は金属酸化物等のコーティング層をガラス表面に設けて遮熱性を付与した熱線カットガラス等が市販されている。該コーティング層は、外部からの擦傷に弱く、耐薬品性も劣るため、例えば、可塑化ポリビニルブチラール樹脂膜等の中間膜を積層して合わせガラスとする方法が採用されていた。

【0004】しかしながら、上記可塑化ポリビニルブチラール樹脂膜などの中間膜が積層された熱線カットガラスは、高価であり、多層コーティングが厚いため透明性（可視光透過率）が低下したり、多層コーティングと中間膜との接着性が低下し中間膜の剥離や白化が起こるといった問題があった。又、近年は、各種の通信機器、例えば、アマチュア無線（3.5MHz、7MHz）や緊急通信機器、（10MHz以下）、VICS（自動車情報通信システム、2.5GHz）、ETC（有料道路自動料金収受システム、5.8GHz）、衛星放送（12GHz）等が車に搭載されるようになってきているが、上記多層コーティング層は電磁波の透過を阻害し携帯電話、カーナビ、ガレージオーブナー、料金自動収受システム等の通信機能に支障をきたす等の問題点があった。また、ガラス表面に遮熱層を設けるのではなく、合わせガラス用中間膜の間に金属を蒸着したポリエステルフィルムを積層した合わせガラスが、特公昭61-52093号公報、特開昭64-36442号公法等に開示されている。しかし、上記開示の合わせガラスは、可塑化ポリビニルブチラール樹脂シートとポリエステルフィルムとの間の接着性に問題があり、界面で剥離が起こるだけでなく、電磁波透過も不十分である等の問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、強度と柔軟性が両立し、透明性特にヘイズが良好で、なおかつ電磁波透過性を低下させることなく遮熱性に優れた合わせガラス用中間膜、及び、該合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリビニルアセタール樹脂、層状珪酸塩、可塑剤、接着剤調整剤、ITO（錫ドーパ酸化インジウム）微粒子、分散剤を含有し、ITO微粒子及び層状珪酸塩が微細に均一分散されている中間膜である。

【0007】本発明においては、遮熱性を向上させるためにITO微粒子を用い、該ITO微粒子を膜中で微細に均一分散させることにより、透明性（特にヘイズ）、電磁波透過性を低下させことなく遮熱性を向上させることができた。また本発明においては、層状珪酸塩が用いられ、膜中において微細に均一分散されているために、透明性（特にヘイズ）を低下させることなく、強度と柔軟性を両立させることができた。

【0008】本発明で用いられるポリビニルアセタール樹脂とは、ポリビニルアルコール（PVA）樹脂をアルデヒドによりアセタール化して得られるポリビニルアセタール樹脂であれば、特に限定されるものではない。上記のPVA樹脂は、通常ポリ酢酸ビニルを鹸化することにより得られ、鹸化度は80～99.8モル%のPVA樹脂が一般的に用いられる。また、本発明に用いるポリアセタール樹脂の分子量及び分子量分布は特に制限されるものではないが、成形性、物性等から、原料となるPVA樹脂の重合度が200～3000の物が好ましく用いられ、特に、好ましくは、重合度500～2000の樹脂が用いられる。上記平均重合度が200未満であると、得られる合わせガラスの耐貫通性が低下し、上記平均重合度が3000を超えると、樹脂膜の成形性が悪くなり、しかも樹脂膜の剛性が大きくなり過ぎ、加工性が悪くなる。

【0009】上記アルデヒドとしては、炭素数が1～10のアルデヒドが用いられ、要求される性能に応じて適宜選択して用いられ、必要であれば2種類以上が併用されても良い。アルデヒドの具体例としては、例えば、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-パレルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。好ましく用いられるアルデヒドとしては、*n*-ブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-パレルアルデヒドが挙げられる。特に好ましくは、炭素数が4のブチルアルデヒドである。

【0010】特に好ましいポリビニルアセタール樹脂としては、ブチルアルデヒドでアセタール化されたポリビニルブチラール（PVB）樹脂が挙げられる。また、これらのアセタール樹脂は必要な物性を考慮した上で、適当な組み合わせにてブレンドされていても良い。また、アセタール化時に2種類以上のアルデヒドを組み合わせると共ポリビニルアセタール樹脂も適宜用いることも可能

である。本発明で用いられる前記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は通常40～85%であり、好ましくは60～75%である。

【0011】本発明で用いられる層状珪酸塩は、厚さが約1nmの微細な薄片状結晶の層間に交換性陽イオンを有し、イオン結合により層状に凝集している珪酸塩鉱物であり、本発明においては、化学的または物理的な手段により層状構造を剥離し、透明樹脂組成物中に、この薄片を均一分散させることにより、樹脂組成物の透明性を保持したうえに、樹脂組成物中にて無機物の充填剤、フィラー、粘度調整剤としての機能を発揮できることになる。

【0012】上記層状珪酸塩の種類は特に限定されるものではないが、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイデライト、ステブンスナイト、ノントロナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物のほか、パーミキュライト、ハロイサイト、又は膨潤性マイカなどがあり、天然のものでも合成されたものでも好ましく用いることが出来る。

【0013】本発明に用いられる層状珪酸塩の形状としては、平均長さが0.01～3 $\mu$ m、厚さが0.001～1 $\mu$ m、アスペクト比が20～500の物が好ましく用いられ、より好適には平均長さが0.05～2 $\mu$ m、厚さが0.01～0.5 $\mu$ m、アスペクト比が50～200の物が用いられる。

【0014】本発明に用いる層状珪酸塩の陽イオン交換容量は特に限定されるものではないが、50～200mmol/100gであることが好ましい。50mmol/100g未満の場合には、結晶層間にイオン交換によりインターカレートされる可塑剤、カチオン系界面活性剤の量が少なくなりやすく、結果的に層状珪酸塩が微細に分散されない場合がある。一方、200mmol/100gを超える場合には、層状珪酸塩の層間の結合力が強固となり、可塑剤及びカチオン系界面活性剤によるインターカレートが不十分になり、層状珪酸塩を微細に分散することが困難な場合がある。

【0015】層状珪酸塩はそのまま使用しても良いし、前もって有機化処理された有機化層状珪酸塩を使用しても良いが、有機化層状珪酸塩を使用するのが好ましい。この際、有機化層状珪酸塩中に有機化されていない層状珪酸塩が存在していても何ら問題はない。上記有機化層状珪酸塩とは、層状珪酸塩の層間がカチオン系界面活性剤にて有機化処理されてなる層状珪酸塩であり、有機化されていない層状珪酸塩よりも樹脂中に微細に分散されやすいのでより好適に用いられる。有機化に用いられるカチオン系界面活性剤としては、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられ、好ましくは炭素数8以上のアルキル鎖を少なくとも1個有する4級アンモニウム塩が用いられる。炭素数が8以上のアルキル鎖を含有しない場合には、アルキルアンモニウムイオンの親水

性が強く、層状珪酸塩の層間を十分に非極性化することが出来ない。炭素数8以上のアルキル鎖を有する4級アンモニウム塩としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。

【0016】層状珪酸塩の添加量は、ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して0.05から20重量部であることが好ましい。0.05重量部未満では、添加量が少なく、所望の物性を十分に発揮するには至らず、20重量部を越えて添加すると、が増加複合材料中に占める樹脂分が少なくなり、透明性の低下、ヘイズの悪化、耐衝撃性などの物性の低下等を生じることが好ましくない。より好ましい層状珪酸塩の添加量は0.5～5重量部である。

【0017】層状珪酸塩は微細に分散されていることが必要であり、その分散の程度としては、目視や、走査型電子顕微鏡(SEM)レベルで確認出来る1 $\mu$ m以上の大きさの層状珪酸塩が多く存在することは、機械強度、特に透明性の上で好ましくない。好ましい分散状態は1 $\mu$ m以上の層状珪酸塩又は有機化層状珪酸塩の量が10 $\mu$ m $\times$ 10 $\mu$ mあたり10個以下であり、更に好ましくは5個以下である。

【0018】層状珪酸塩を膜中に微細に分散させる方法としては、特に限定されるものではないが、層状珪酸塩と可塑剤を予め混合して、層状珪酸塩の層間隔を十分に膨潤させたものを、樹脂に添加して混練することが特に好ましい。層状珪酸塩と可塑剤とを予め混合することにより、前記層状珪酸塩が可塑剤により膨潤され樹脂と混合する際により容易に樹脂中に微細に分散され易くなるからである。この場合、可塑剤の一部と層状珪酸塩の全量を一旦混合し、その後更に可塑剤の残量を加えて混合しても良い。

【0019】可塑剤としては、従来中間膜やポリビニルアセタール樹脂に使用されるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、一塩基性有機酸エステル、多塩基性有機酸エステル等の有機酸エステル系可塑剤、有機リン酸系、有機亜リン酸系等のリン酸系可塑剤等が用いられる。一塩基性有機酸エステル系可塑剤としては、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコールと酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプチル酸、*n*-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸(*n*-ノニル酸)、デシル酸等の一塩基性有機酸との反応によって得られたグリコール系エステルが挙げられ、中でも、トリエチレングリコール-ジカプロン酸エステル、トリエチレングリコール-2-エチル酪酸エステル、トリエチレングリコール-*n*-オクチル酸エステル、トリエチレングリコール-2-エチル

ヘキシル酸エステル等のトリエチレングリコールの一塩基性有機酸エステルが好適に用いられる。又、多塩基性有機酸エステル系可塑剤としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の多塩基性有機酸と炭素数4～8の直鎖状又は分枝状アルコールとのエステル等が挙げられ、中でも、ジブチルセバシン酸エステル、ジオクチルアゼライン酸エステル、ジブチルカルビトールアジピン酸エステル等が好適に用いられる。又、有機リン酸系可塑剤としては、例えば、トリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート等が挙げられる。上記可塑剤は1種類が単独で用いられても良く、2種類以上が併用されても良い。

【0020】特に、好ましく用いられる可塑剤の具体例としては、例えば、トリエチレングリコール-ジカプロン酸エステル、トリエチレングリコール-2-エチル酪酸エステル、トリエチレングリコール-*n*-オクチル酸エステル、トリエチレングリコール-2-エチルヘキシル酸エステル等が挙げられる。これら可塑剤は樹脂との相溶性等を考慮して、ポリビニルアセタール樹脂の種類に応じて使い分けられる。

【0021】可塑剤の添加量はポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して、20～100重量部が好ましい。20重量部未満では、層状珪酸塩を微細に分散するには不十分であり、耐貫通性が低下することがある。また、100重量部を越えて可塑剤を添加すると、可塑剤のブリードアウトが生じ、樹脂膜の透明性や接着性が低下し、得られる合わせガラスの光学歪みが大きくなりたりするおそれがある。好ましい可塑剤の添加量は、30～60重量部である。

【0022】また、本発明の合わせガラス用中間膜には、接着剤調整剤として、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属塩が用いられる。上記金属としては、特に限定されず、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム等が挙げられる。上記塩を構成する酸としては、オクチル酸、ヘキシル酸、酪酸、酢酸、蟻酸等の有機酸或いは、塩酸、硝酸などの無機酸が挙げられ、なかでも、炭素数2～16の有機酸の塩が好適に用いられる。さらに好ましい金属塩としては、炭素数2～16のカルボン酸マグネシウム塩或いは炭素数2～16のカルボン酸カリウム塩である。炭素数2～12のカルボン酸マグネシウム塩或いは炭素数2～12のカルボン酸カリウム塩としては特に限定されず、例えば、酢酸マグネシウム、酢酸カリウム、プロピオン酸マグネシウム、プロピオン酸カリウム、2-エチルブタン酸マグネシウム、2-エチルブタン酸カリウム、2-ヘキサン酸マグネシウム、2-エチルヘキサン酸カリウムなどが好ましく用いられ、これらは単独で用いられても2種以上が併用されても良い。

【0023】上記アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群より選ばれた少なくとも1種類以上の金属塩の添加量はポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して0.0001~1.0重量部が好ましく、更に好ましくは0.01~0.2重量部である。0.0001重量部未満では高湿度雰囲気下で周辺部の接着力低下が起ってしまい、また1.0重量部を超えると接着力が低くなりすぎるうえに膜の透明性が低下するという問題が起る。

【0024】本発明においては、遮熱性を付与するためにITO微粒子が用いられる。ITO微粒子としては、酸化インジウムに錫をドーピングしたものであり通常導電性付与に用いられるITO微粒子であれば良く特に限定されるものではない。また、ITO微粒子の粒径としては、一次粒子の平均粒径が100nm以下が好ましい。100nmを超えると透明性が低下したりすることがある。

【0025】ITO微粒子の含有量は、ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して、0.1~3.0重量部が好ましい。含有量が0.1重量部未満では、赤外線カット効果がでにくくなり遮熱性が低下し、逆に、3.0重量部を超えると、可視光線の透過性が低下し、またヘイズも大きくなってしまう。

【0026】ITO微粒子は中間膜中において微細に均一分散している必要があり、ITO微粒種が微細に均一分散していない場合には透明性(特にヘイズ)が低下してしまう。ITO微粒子の中間膜中での分散状態としては、平均粒径が80nm以下で、かつ、100nm以上の粒子数が1個/1 $\mu$ m<sup>2</sup>以下であるように分散されているのが好ましい。

【0027】ITO微粒子を樹脂中に分散させる方法としては特に限定されず、通常は、有機溶媒からなる分散媒中に均一分散させた後に樹脂中に分散させて用いるが、本発明においては、分散媒として、中間膜に用いる可塑剤と同種の可塑剤を用いて分散させるのが好ましい。

【0028】本発明においては、ITO微粒子を樹脂中に微細に均一分散させるために分散剤が使用される。分散剤を使用することにより膜中にITO微粒子を微細に均一分散させることができ、膜のヘイズをさらに良化させることができる。分散剤は、分散媒に予め添加されて用いられても良いし、ITO微粒子を樹脂と混合する際に添加されて用いられても良い。

【0029】分散剤としては、硫酸エステル系化合物、リン酸エステル系化合物、カルボン酸塩、多価アルコール型界面活性剤、少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有する化合物等の一般的に無機微粒子の分散剤として用いられる分散剤が挙げられる。これらの内、リン酸エステル系化合物、少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有する化合物が分散剤として好適に用いられる。リン

酸エステル系化合物としては、例えば、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸等が挙げられる。また、少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有する化合物としては、ヒドロキシ酸、特にリシノール酸及びポリリシノール酸が好適に用いられる。

【0030】上記分散剤の量は、ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して0.001~5.0重量部が好ましく、更に好ましくは0.005~3.0重量部である。分散剤の量が0.001重量部未満の場合は、添加効果が殆ど期待できず、5.0重量部を超えると製膜時及び合わせガラス作成時に発泡したり、中間膜とガラスとの接着力が上がりすぎる恐れがある。

【0031】また、ITO微粒子を分散させる際には、分散剤以外に分散助剤が用いられても良く、分散助剤としては、上記リシノール酸及びポリリシノール酸を除いた少なくとも1つ以上のカルボキシル基を有する化合物、及びキレート剤等が挙げられる。上記キレート剤としては、特に限定するものではなく、EDTA類や $\beta$ -ジケトン類等を用いることが可能であるが、可塑剤や樹脂との相溶性の良いものが好ましく、キレート剤の中でも特にアセチルアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、ジビバロイルメタン等の $\beta$ -ジケトン類が好ましく、更に好ましくは、アセチルアセトンが好適に用いられる。これらキレート剤がITO微粒子に配位することによりITO粒子の凝集が妨げられることによりヘイズが良化すると考えられる。上記キレート剤の添加量としては、ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して0.001~2重量部が好ましく、より好ましくは0.01~1重量部である。2重量部を超えると製膜時に発泡したり合わせガラス作製時に発泡を生じる恐れがある。また0.001部未満であるとほとんど効果が期待できない。

【0032】上記リシノール酸及びポリリシノール酸を除いた一つ以上のカルボキシル基をもつ化合物としては、脂肪族カルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族カルボン酸、芳香族ジカルボン酸、ヒドロキシ酸、等が挙げられ、具体的には安息香酸、フタル酸、サリチル酸等を用いることができる。なかでもC2~C18の脂肪族カルボン酸、ヒドロキシ酸が好適に用いられ、より好ましくはC2~C10の脂肪族カルボン酸である。具体的には酢酸、プロピオン酸、 $n$ -酪酸、2-エチル酪酸、 $n$ -ヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、 $n$ -オクタン酸等が挙げられる。

【0033】上記リシノール酸及びポリリシノール酸を除いた一つ以上のカルボキシル基をもつ化合物の量としては、ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して0.001~2重量部であり、より好ましい添加量は0.01~1重量部である。2重量部を超えると膜の黄変の



恐れや、ガラスと膜の接着力を損なう恐れがあり、0.001重量部未満であると添加効果が認められ難い。

【0034】本発明の合わせガラス用中間膜には、発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤、接着剤調整剤、耐湿剤、熱線反射剤、熱線吸収剤等の添加剤が添加されても良い。

【0035】本発明の合わせガラス用中間膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、合わせガラスとして最小限必要な耐貫通性や耐候性を考慮すると、実用的には、0.3～0.8mmであることが好ましい。また、耐貫通性の向上等、必要に応じて本発明の合わせガラス用中間膜同士、又は本発明の合わせガラス用中間膜と他の中間膜を積層して使用しても良い。

【0036】本発明の中間膜は上記合わせガラス用中間膜とガラスとを積層して得られるが、ガラスとしては特に限定されず、一般に使用されている透明板ガラスが使用できる。ガラスとしては通常のガラスでも良いが、900nm～1300nmの波長領域の赤外線を遮断する熱線吸収ガラスが好ましく、900nm～1300nmの全波長領域における透過率が65%以下である熱線吸収ガラスが特に好ましい。ITO微粒子の赤外線遮断性能が1300nmより長波長側で大きく、900nm～1300nmの波長領域では比較的小さいので、900nm～1300nmの波長領域の赤外線を吸収するガラスと組み合わせることにより広範囲の赤外線を遮断することができ遮熱効果を高めることができる。合わせガラスとして用いるガラスとしては無機ガラス以外に、透明性に優れたポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のいわゆる有機ガラスが用いられても良い。

【0037】本発明の合わせガラス用中間膜を得る方法としては特に限定されるものではなく、ポリビニルアセタール樹脂、層状珪酸塩、可塑剤、接着剤調整剤、ITO微粒子、及び分散剤を混練、製膜すればよい。この際、層状珪酸塩は予め可塑剤中に分散されたものを、樹脂に添加して混練することが特に好ましい。層状珪酸塩と可塑剤とを予め混合することにより、前記層状珪酸塩が可塑剤により膨潤され、層状珪酸塩の層間が広がり樹脂と混合する際に容易に樹脂中に微細に分散されやすくなるからである。この場合、可塑剤の一部と層状珪酸塩の全量を一旦混合し、その後更に可塑剤の残量を加えて混合しても良い。また、ITO微粒子も先述した如く、予め分散媒に分散された状態で添加するのが好ましい。

【0038】可塑剤と層状珪酸塩、ITO微粒子と可塑剤及び分散剤を混合する装置は、特に限定されないが、遊星式攪拌装置、湿式メカノケミカル装置、ヘンシェルミキサー、ホモジナイザー、超音波照射機などが一般的に用いられる。また、ポリビニルアセタール樹脂、層状珪酸塩、可塑剤、接着剤調整剤、ITO微粒子及び分散剤の混練に用いられる装置も限定されるものではない

が、押出機、プラストグラフ、ニーダー、バンバリーミキサー、カレンダーロール、などを用いることが出来る。特に、連続的に生産するという観点から、押出機を用いることが好ましい。また、本発明の合わせガラス用中間膜を成形する方法としては特に限定されず、押し出し法、カレンダー法、プレス法、等により製膜すればよいが、より好ましくは2軸同方向による押し出し法によるものであり、ヘイズをさらに良化させることができる。

【0039】本発明の合わせガラスは、ヘイズが1.0%以下、可視光透過率が70%以上、日射透過率が可視光透過率の80%以下であるのが好ましい。ここで可視光とは波長が380～780nmの光を指し、日射透過光とは波長が300～2500nmの光である。合わせガラスのヘイズが1.0%以下で、可視光透過率が70%以上であればあれば、透明性に優れ、日射透過率(300～2500nm)が可視光透過率の80%以下であれば、可視光よりも長波長側の赤外線領域の光の透過率が減少するので優れた遮熱性を有する。

【0040】本発明の合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスは、自動車のフロントガラス及びサイドガラス、航空機や電車等の乗り物のガラス部位、建築用ガラスなどに好適に用いることができる。更に、他の膜と積層して用いることにより、例えば、遮音性等を付与した遮音性合わせガラス等の機能性合わせガラスとして用いることも可能である。また、本発明の合わせガラス用中間膜はガラス以外の剛性体、例えば、金属、無機材料等と積層して制振素材としての応用も可能である。

【0041】(作用) 通常、バレンクの層状珪酸塩のように、可視光波長と同等もしくはそれ以上のサイズの添加剤を、高い可視光透過率が必須である中間膜のような透明性の樹脂に添加する際には、添加剤により、可視光が強く散乱され、可視光透過率の低下、およびヘイズの悪化等が問題となる。しかしながら、本発明においては、上述したように、層状珪酸塩を樹脂中に分散させる際に、可塑剤が層間に侵入することにより、層状珪酸塩を効率的に微細に分散させることが可能であるので、透明性が確保され、かつ、可塑剤は除去する必要がないため、優れた物性の合わせガラス用中間膜が容易に得られる。すなわち、高い可視光透過率を保ったまま、本来の無機物添加の目的である、中間膜の改質(機械的強度強度と柔軟性の両立)が可能となり、透明性に優れ、且つ、機械的強度強度と柔軟性を両立させた合わせガラス用中間膜が得られる。

【0042】一方、透明であり、なおかつ赤外線吸収能を有するITO微粒子が中間膜に微細に分散されているので、透明性を保持したまま、遮熱効果のある中間膜が得られる。ITO微粒子はナノスケールの超微粒子の状態で均一に分散されているため、可視光より十分に小さく、散乱を起こさないため、透明性、特にヘイズ値が優

れた中間膜が得られる。更に、ITO微粒子が超微粒子の形態で中間膜中に微細に分散されているので、従来遮熱性中間膜に用いられていた、蒸着やコーティングによる、熱反ガラスや熱線反射PETを用いた熱線反射合わせガラスとは異なり、通信波長帯の反射が起こらず、合わせガラスとした際に、携帯電話、カーナビ、ガレージオーブナー、等の通信機能に対しては全く問題とならない。さらにITO超微粒子を予め可塑剤に分散させて用いることにより、通常の間膜の製造方法と同様に処理でき、加工性、作業性、生産性等が損なわれることなく従来と同様に得られる。

【0043】また、層状珪酸塩を添加することの副次的な効果として、一般に層状珪酸塩が微細に樹脂中に微細に分散すればする程、熱可塑性樹脂-層状珪酸塩複合物の機械的強度やガスバリアー性、透明性は著しく向上する。層状珪酸塩と樹脂との界面積が、層状珪酸塩の分散の向上に伴い増大することにより説明することができる。即ち、樹脂と無機結晶との界面においてポリマーの分子運動が拘束されることにより、ポリマーの弾性率等の力学強度が増大する為、層状珪酸塩の分散度合いが向上する程、効率的にポリマー強度を増大させることができる。また、無機物に比較して樹脂層はガス分子がはるかに拡散しやすいため、複合材料中をガス分子が拡散する際には、無機物を迂回しながら拡散する。従って、層状珪酸塩の分散度合いが向上する程、効率的にガスバリアーを向上させることができる。以上のようにITO超微粒子と層状珪酸塩をナノスケールで複合化する事によって、中間膜に様々な機能を付与することが可能となる。

#### 【0044】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づき本発明の内容を説明する。

実施例1～9、比較例1～4、6～7

〔ポリビニルブチラルの合成〕純水2890gに、PVA樹脂（平均重合度1700、鹸化度99.2モル%）275gを加えて加熱溶解した。反応系を15℃に温度調節し、35重量%の塩酸201gとn-ブチルアルデヒド157gを加え、この温度を保持して反応物を析出させた。その後、反応系を60℃で3時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を水酸化ナトリウム水溶液で中和し、さらに、過剰の水で2時間水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のPVB樹脂を得た。この樹脂の平均ブチラル化度は68.5モル%であった。

【0045】〔ITO分散可塑剤の作製〕トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキシレート20重量部に、ITO粉末（一次粒子の平均粒子径：30nm）1重量部を仕込み、分散剤としてノニルフェニルポリエチレンオキサイドのリン酸エステルを用い、水平型のマイクロビーズミルにて、可塑剤中にITO微粒子を分散

させた。その後、当該溶液にアセチルアセトン0.1重量部を攪拌下で添加し、ITO分散可塑剤を作製した。分散可塑剤のITO微粒子の平均粒径は35nmであった。

〔層状珪酸塩分散可塑剤の作製〕トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキシレート20重量部と膨潤性マイカ（商品名MAE、コープケミカル社製、有機化処理品）1重量部を遊星式攪拌装置で1分間混合して、ペースト状の層状珪酸塩分散可塑剤を得た。

【0046】〔合わせガラス用中間膜の製造〕上記で得られたPVB樹脂100重量部、ITO微粒子が表2の量になるようなITO分散可塑剤の所定量、層状珪酸塩が表2の量になるような層状珪酸塩分散可塑剤の所定量、可塑剤（トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキシレート）の総量が40重量部になるような可塑剤の所定量、さらに全系に対してマグネシウム含有量が60ppmとなるような2-エチル酪酸マグネシウムの所定量をミキシングロールで十分に溶融混練した後、プレス成形機を用いて150℃で30分間プレス成形し、平均膜厚0.76mmの中間膜を得た。膜中のITO微粒子の平均粒径は56nmであり、粒径が100nm以上の粒子は観察されなかった。また1μm以上の層状珪酸塩は観察されなかった。

【0047】〔合わせガラスの製造〕上記で得られた合わせガラス用中間膜を、その両端から透明なフロートガラス（縦30cm×横30cm×厚さ2.5mm）で挟み込み、これをゴムバック内に入れ、20torrの真空度で20分間脱気した後、脱気したままオープンに移し、さらに90℃で30分間保持しつつ真空プレスをした。このようにして予備圧着された合わせガラスをオートクレーブ中で135℃、圧力1.2MPaの条件で20分間圧着を行い、合わせガラスを得た。

#### 【0048】比較例5

トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキシレート20重量部にITO微粒子5重量部を分散させたITO分散可塑剤を使用する以外は実施例1と同様に行った。

#### 比較例8

トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキシレート20重量部に層状珪酸塩23重量部を分散させた層状珪酸塩分散可塑剤を使用する以外は実施例1と同様に行った。

#### 比較例9

ITO、層状珪酸塩を含有しない通常の間膜（平均厚さ0.76mm）を用い、合わせガラスを作製する際用いるフロートガラスの1枚を銀薄膜と金属酸化物の薄膜が積層コーティングされた熱線反射ガラスとして合わせガラスを作製した。

#### 比較例10

ITO、層状珪酸塩を含有しない通常の間膜（平均厚さ0.38mm）2枚で、銀薄膜と金属酸化物の薄膜が積層



コーティングされた熱線反射PETを挟み込み、さらに両端から透明フロートガラスで挟み合わせガラスを作成した。

【0049】〔評価〕上記実施例及び比較例で得られた合わせガラス用中間膜、合わせガラスについて下記の評価を行い、結果を表2、3に纏めた。

#### 1) 光学特性

直記分光光度計(島津製作所「UV3100」)を使用して合わせガラスの300~2500nmの透過率を測定し、JIS Z 8722及びJIS R3106(1988)によって380~780nmの可視光透過率(Tv)、300~2500nmの日射透過率(Ts)を求めた。

#### 2) ヘイズ

JIS K 6714に準拠して合わせガラスのヘイズを測定した。

【0050】3) ITO微粒子の膜中での分散状態  
中間膜の超薄片作製後、透過型電子顕微鏡(TEM)を使用して、ITO微粒子の分散状態を撮影し、観察した。ITO微粒子の粒径は、上記撮影により得られた写真中のITO微粒子の最も長い径とした。また、上記撮影範囲10 $\mu$ m $\times$ 10 $\mu$ m中の全ITO微粒子の粒子径を測定し、体積換算平均により、平均粒子径を求めた。更に上記撮影範囲中に存在する粒子径100nm以上の微粒子数を求め、1 $\mu$ m<sup>2</sup>当たりの個数を算出した。

#### (1) 観察装置、条件

・透過型電子顕微鏡：H-7100FA型(日立製作所社製)

・加速電圧：100kV

#### (2) 切片作製装置

・ウルトラミクロトーム：EM-ULTRACUT S(ライカ社製)

・凍結切削システム：REICHERT-NISSEI-FCS(ライカ社製)

・ナイフ：DIATOME ULTRA CRYO DRY(DIATOME社製)

#### 4) 層状珪酸塩の膜中での分散状態

合わせガラス用中間膜を試料として、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて任意の位置で、10 $\mu$ m $\times$ 10 $\mu$ mの範囲を観察し、長径が1 $\mu$ m以上の粒子数を求め、1 $\mu$ m<sup>2</sup>当たりの個数を求めた。

#### (1) 観察装置、条件

・走査型電子顕微鏡：S-3500N(日立製作所社製)

・加速電圧：15KV

#### 【0051】5) 電磁波透過性

KEC法測定(近傍界の電磁波シールド効果測定)によって、0.1~10MHzの範囲の反射損失値(dB)を測定し、一方、送信受信の1対のアンテナ間にサンプル600mm角を立て、電波信号発生装置からの電波をスペクトルアナライザーで受信して(遠方界の電磁波測定法)、2~26.5GHzの範囲の反射損失率(dB)を測定した。上記全周波数範囲における損失の最大値と最小値を求めて電磁波シールド性の指標とした。

#### 6) パンメル値

合わせガラスを-18 $\pm$ 0.6 $^{\circ}$ Cの温度に16時間放置して調整し、これを頭部が0.45kgのハンマーで打ってガラスの粒径が6mm以下になるまで粉碎した。ガラスが部分剥離した後の膜の露出度をあらかじめグレード付けした限度見本で判定し、その結果を表1に従いパンメル値を求めた。尚、中間膜のガラスに対する接着性はパンメル値で評価され、パンメル値が大きいほどガラスとの接着力が大きく、小さいと接着力は小さい。

#### 7) 機械的強度(引張り強さ)

ダンベル1号形試験片(JIS-K-6771)を用い、万能試験機により、温度：23 $^{\circ}$ C、湿度：50%RH、引張速度：200mm/minの条件で中間膜の高速引っ張り試験を行った。

#### 8) 耐湿性試験

恒温恒湿槽を使用し、JIS R 3212(1992)「自動車安全ガラス試験方法」に準拠して合わせガラスの耐湿性試験を行った。

#### 【0052】

【表1】

膜の露出度(%)	100	90	85	60	40	20	10	5	2以下
パンメル値	0	1	2	3	4	5	6	7	8

#### 【0053】

【表2】

		実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
層状珪酸塩添加量 (重量部)		1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	2.0	2.0	2.0
		1.0	1.0	0.3	0.3	2.0	2.0	0.3	1.0	2.0
ITO添加量 (重量部)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.02
		59	58	54	51	63	61	51	60	67
ITO分散性	平均粒子径 (nm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.40	0.00	0.00	0.60
	100nm超粒子数 (個/ $\mu\text{m}^2$ )	82.8	83.1	87.3	87.1	77.2	77.5	86.9	82.8	76.8
光学特性	可視光透過率 (%)	55.2	55.5	63.2	62.7	47.0	47.5	62.2	55.2	47.1
	ヘイズ (%)	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.7	0.4	0.5	0.8
電磁波シールド性 (∠dB)		0~1	0~1	0~1	0~1	0~1	0~1	0~1	0~1	0~1
膜物性	引っ張り強度 (MPa)	38.7	34.0	39.9	34.8	40.1	34.5	42.9	43.1	43.5
	耐湿試験後剥離	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	パンメル値	5	5	5	5	5	5	5	5	5
判定		○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0054】

【表3】

	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9 <sup>※1)</sup>	10 <sup>※2)</sup>
層状珪酸塩添加量 (重量部)	0.0	0.01	0.0	1.0	1.0	0.0	0.01	12.0	-	-
ITO添加量 (重量部)	0.0	0.0	0.05	0.05	5.0	1.0	1.0	0.0	-	-
マイカ分散性	-	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	0.10	-	-
ITO分散性	-	-	50	58	103	67	59	-	-	-
100nm超微粒子数 (個/μm <sup>2</sup> )	-	-	0.00	0.00	3.00	0.00	0.50	-	-	-
光学特性										
可視光透過率 (%)	89.0	88.9	88.1	87.8	66.2	82.6	82.8	60.1	80.0	78.0
日射透過率 (%)	80.2	80.2	73.4	72.7	31.6	55.0	55.1	68.2	47.0	47.0
ヘイズ (%)	0.5	0.5	0.5	0.5	1.9	0.5	0.5	3.9	0.6	0.7
電磁波シールド性 (ΔdB)	0~1	0~1	0~1	0~1	0~1	0~1	0~1	0~1	15~48	13~37
膜特性										
引っ張り強度 (MPa)	29.0	39.1	29.4	39.8	39.4	28.6	29.7	77.4	23.6	63.0
蓄積放電後剥離	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
パンメル値	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
判定	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

※1) 熱線反射ガラス使用

※2) 熱線反射PET使用

※3) PET/中間膜剥離

## 【0055】

【発明の効果】本発明によると、ポリビニルアセタール樹脂に層状珪酸塩を微細に分散させる事により、強度と柔軟性を両立させ、さらにITO超微粒子を膜中に均一

分散する事により、透明性と遮熱性に優れ、なおかつ電磁波透過性が良好で、安価で透明性、特にヘイズが良好であり、接着力の調整が可能な合わせガラス用中間膜、及び、その中間膜を用いた合わせガラスを提供すること

ができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
C O S K	3/34	C O S K	3/34
	5/09		5/09
	5/098		5/098
	5/521		5/521
	9/04		9/04
C O S L	29/14	C O S L	29/14

Fターム(参考) 4F071 AA30 AB18 AB26 AC09 AC15  
 AE04 AH07 AH19 BA09 BB03  
 BC01 BC10 BC17  
 4G061 AA02 AA03 AA04 AA20 AA21  
 AA29 BA02 CA02 CB03 CB19  
 CD02 CD18 DA23 DA38 DA46  
 4J002 BE061 DE098 DJ006 EF079  
 EG028 EG038 EH157 EW049  
 FB078 FD027 FD208 FD209  
 GT00